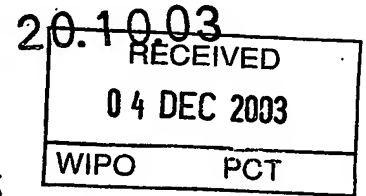


10/531307  
CT/JP03/13378

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



13 APR 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月24日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-309748  
[ST. 10/C]: [JP2002-309748]

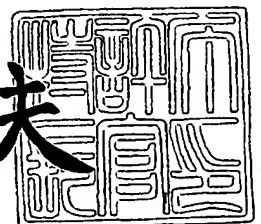
出 願 人  
Applicant(s): 株式会社クラレ

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b) :

2003年11月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 K01943PP00

【提出日】 平成14年10月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 53/02  
C08L 33/12

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 鈴木 憲司

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 小鷹 昭広

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 社地 賢治

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 前田 瑞穂

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代表者】 和久井 康明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合体組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位(I)を少なくとも1質量%以上有する芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAを1個以上と、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックBを1個以上有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の重量平均分子量が30000～200000の付加重合系ブロック共重合体(a)、アクリル系樹脂(b)および軟化剤(c)を、下記式①および②を満足する配合比(質量比)で含有する重合体組成物。

$$0.05 \leq Wb / Wa \leq 2 \quad \text{①}$$

$$Wc / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

[式中、Wa、WbおよびWcは重合体組成物を構成するブロック共重合体(a)、アクリル系樹脂(b)および軟化剤(c)の各成分の含有量(質量)を示す。]

【請求項2】 相構造(モルフォロジー)において、炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位(I)を少なくとも1質量%以上有する芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAを1個以上と、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックBを1個以上有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の重量平均分子量が30000～200000の付加重合系ブロック共重合体(a)が連続相(マトリックス)を形成し、アクリル系樹脂(b)が平均分散粒子径0.5 μm以下で分散した海島構造を有することを特徴とする請求項1記載の重合体組成物。

【請求項3】 厚さ2mmのシート状成形体とし、JIS K 6264に準じて、H-22摩耗輪を用い、1kg荷重、1000回転の条件下で測定したテーパー摩耗量が100 mm<sup>3</sup>以下である、請求項1または請求項2に記載の重合体組成物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位（I）を少なくとも1質量%以上有する芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAをハードセグメントとするブロック共重合体である熱可塑性エラストマーおよびアクリル系樹脂を含有する重合体組成物に関する。

本発明の重合体組成物は、成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学的強度、透明性などの諸性能に優れるのに加え、特に耐傷つき性、耐摩耗性に優れており、それらの特性を活かして広範な用途へ有効に使用することができる。

**【0002】****【従来の技術】**

熱可塑性エラストマーは常温でゴム弾性を有し、かつ加熱により可塑化・溶融するので、成形加工が容易であり、しかもリサイクル使用が可能であることから、近年、自動車部品、家電製品部品、建材、玩具、スポーツ用品、日用品などの幅広い分野で使用されている。

**【0003】**

熱可塑性エラストマーの中でも、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体（SBS）やポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（SIS）およびそれらの水素添加物などのスチレン系熱可塑性エラストマーは、安価で、柔軟性、ゴム弾性、リサイクル性などに優れる点から広く使用されている。

**【0004】**

スチレン系熱可塑性エラストマーについては、種々の物性の改良を目的とした検討がなされている。例えば①柔らかい感触および優れた耐傷つき性を有する成形品を得るための、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーなどを含有する粉末成形用熱可塑性エラストマー樹脂組成物（特許文献1参照）、②柔軟性、成形加工性および耐スクラッチ性に優れた組成物とし

て、スチレン系熱可塑性エラストマー（水添ブロック共重合体）とアクリル系樹脂からなる組成物に対し、双方に相溶性を示す単位を有する共重合体を添加した熱可塑性エラストマー組成物（特許文献2参照）が提案されている。

#### 【0005】

また、アクリル系樹脂の持つ表面硬度などの表面特性、耐候性、透明感などを保持し、かつ柔軟性、低温特性などの性質を兼ね備えた熱可塑性樹脂組成物として、③特定の分子量を有する、ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックと、イソプレンまたはイソプレンとブタジエンからなる重合体ブロックを含有するブロック共重合体の水添物と、特定の固有粘度を有するアクリル系樹脂を特定割合で配合したアクリル系熱可塑性樹脂組成物（特許文献3参照）；④アクリル系樹脂に対して、芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレンおよび／またはブタジエンからなるブロックとから構成される特定の数平均分子量を有する3元ブロック共重合体の水添物を特定配合比で含有する熱可塑性樹脂組成物（特許文献4参照）が提案されている。さらに、柔軟性、耐候性に優れ、かつ外観特性の良好な組成物として、⑤ポリオレフィン系樹脂（i）、芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレンおよび／またはブタジエンからなるブロックとから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水添物（ii）、アクリル系樹脂（iii）、炭化水素系柔軟化剤（iv）および側鎖にアクリル系単量体の重合物を有する、芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレンおよび／またはブタジエンからなるブロックから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水添物（v）を含有してなる熱可塑性樹脂組成物（特許文献5参照）が提案されている。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開 2001-158812号公報

##### 【特許文献2】

特開平 5-230322号公報

##### 【特許文献3】

特開平 6-329865号公報

##### 【特許文献4】

特開平 5-295216 号公報

【特許文献 5】

特開平 5-345841 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記特許文献 1 の組成物は、耐傷つき性について、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーには及ばないものの一応の改良がされているが、耐加水分解性や耐候性が不足していることから、成形品とした場合の性能低下、黄変などの問題を有している。上記特許文献 2 ～特許文献 5 の組成物は、アクリル系樹脂の持つ表面硬度などの表面特性、耐候性、透明感などを保持しつつ、柔軟性に富み、成形加工性、透明性などに優れた性質を有する。しかしながら、上記特許文献 2 の組成物に関しては、耐スクラッチ性としてカナキン 3 号布を摩擦布として用い 500 g 荷重、摩擦回数 100 回の条件での J I S Z 8741 に準じたテスト前後の光沢残存率での評価結果が開示され、また上記特許文献 5 の組成物に関しては、J I S K 5400 に準拠して鉛筆擦傷性の評価結果が開示されているが、耐傷つき性および耐摩耗性の評価結果としては十分に満足のいくものではない。また、上記特許文献 3 および特許文献 4 の組成物に関しては、その耐摩耗性について何ら記載されていない。これらの事情から、摩擦を高頻度で受ける部位や美観が重要視される用途などにおいて有効に使用できる熱可塑性重合体組成物が求められていた。

【0008】

しかして、本発明の目的は、良好な成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学強度、透明性を兼ね備えており、かつポリウレタン系熱可塑性エラストマーやポリエステル系熱可塑性エラストマーに匹敵する耐傷つき性と耐摩耗性を有している重合体組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく検討を重ねた。その結果、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来

構造単位 (I) を少なくとも 1 質量% 以上有する芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック A をハードセグメントとする付加重合系ブロック共重合体、アクリル系樹脂および必要に応じて軟化剤を含有する重合体組成物の配合割合を特定の範囲にすることで、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位 (I) を少なくとも 1 質量% 以上有する芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック A をハードセグメントとする付加重合系ブロック共重合体が連続相 (マトリックス) を形成し、その中にアクリル系樹脂が微分散し、特定の海島形態の相構造 (モルフォロジー) になることを見出した。

そして、上記した特定の相構造を有する重合体組成物およびかかる重合体組成物を成形体としたときの物性について検討した結果、該重合体組成物は成形加工性に優れ、また、柔軟性、ゴム弾性、力学強度、透明性などの諸特性に優れるのに加え、特に耐傷つき性、耐摩耗性に優れており、しかもそれらの諸特性をバランスよく兼ね備えていること、それによって種々の用途に有効に使用し得ることを見出して本発明を完成した。

#### 【0010】

すなわち、本発明は、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位 (I) (以下、構造単位 (I) と略称する) を少なくとも 1 質量% 以上有する芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック A を 1 個以上と、共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック B を 1 個以上有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも 1 種の重量平均分子量が 30000 ～ 200000 の付加重合系ブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および (c) 軟化剤を、下記式①および②を満足する配合比 (質量比) で含有する重合体組成物である。

$$0.05 \leq Wb / Wa \leq 2 \quad \text{①}$$

$$Wc / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

[式中、Wa、Wb および Wc は重合体組成物を構成する付加重合系ブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) の各成分の含有量 (質量) を示す。]

## 【0011】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の重合体組成物において使用する付加重合系ブロック共重合体 (a) は、構造単位 (I) を少なくとも 1 質量% 以上有する芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック A を 1 個以上と、共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック B を 1 個以上有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも 1 種の重量平均分子量が 30000 ~ 200000 の付加重合系ブロック共重合体である。

## 【0012】

構造単位 (I) を構成する炭素数 1 ~ 8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレンとしては、例えばアルキル基の炭素数が 1 ~ 8 である、o-アルキルスチレン、m-アルキルスチレン、p-アルキルスチレン、2, 4-ジアルキルスチレン、3, 5-ジアルキルスチレン、2, 4, 6-トリアルキルスチレン、前記したアルキルスチレン類におけるアルキル基の水素原子の 1 個または 2 個以上がハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルキルスチレン類などを挙げることができる。より具体的には、構造単位 (I) を構成するアルキルスチレンとしては、例えば o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、2, 4-ジエチルスチレン、3, 5-ジエチルスチレン、2, 4, 6-トリエチルスチレン、o-プロピルスチレン、m-プロピルスチレン、p-プロピルスチレン、2, 4-ジプロピルスチレン、3, 5-ジプロピルスチレン、2, 4, 6-トリプロピルスチレン、2-メチル-4-エチルスチレン、3-メチル-5-エチルスチレン、o-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、2, 4-ビス (クロロメチル) スチレン、3, 5-ビス (クロロメチル) スチレン、2, 4, 6-トリ (クロロメチル) スチレン、o-ジクロロメチルスチレン、m-ジクロロメチルスチレン、p-ジクロロメチルスチレンなどを挙げることができる。



## 【0013】

重合体ブロックAは、構造単位(I)として前記したアルキルスチレンおよびハロゲン化アルキルスチレンのうちの1種または2種以上からなる単位を有することができる。そのうちでも、構造単位(I)として、p-メチルスチレンに基づく構造単位が好ましい。

## 【0014】

重合体ブロックAを構成する構造単位(I)以外の芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、t-ブチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデン、アセトナフチレンなどからなる単位を挙げることができ、これらの1種または2種以上の単位を有することができる。なかでも、芳香族ビニル化合物単位としてはスチレンに基づく単位が好ましい。

## 【0015】

かかる付加重合系ブロック共重合体(a)において、重合体ブロックAは構造単位(I)のみで構成されているのが好ましい。但し、本発明の目的および効果の妨げにならない限り、重合体ブロックAは構造単位(I)および芳香族ビニル化合物以外の不飽和単量体、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、イソブチレン、メタクリル酸メチル、ビニルメチルエーテル、N-ビニルカルバゾール、 $\beta$ -ピネン、8,9-p-メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフランなどに由来する構造単位の1種または2種以上を少量、好ましくは重合体ブロックAに対する割合として10質量%以下の範囲で有していてもよい。

## 【0016】

付加重合系ブロック共重合体(a)における重合体ブロックAの含有量は、重合体組成物から得られる成形体のゴム弾性および柔軟性の観点から、5~45質量%の範囲内であることが好ましく、15~40質量%の範囲内であることがより好ましい。なお、付加重合系ブロック共重合体(a)における重合体ブロック

Aの含有量は、例えば<sup>1</sup>H-NMRスペクトルなどにより求めることができる。

#### 【0017】

一方、付加重合系ブロック共重合体(a)における共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックBを構成する共役ジエン化合物としては、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられる。重合体ブロックBはこれらの化合物の1種類のみから構成されていてもよいし、2種以上から構成されていてもよく、中でもブタジエン、イソプレン、またはブタジエンとイソプレンの混合物から構成されているのが好ましい。

#### 【0018】

重合体ブロックBが共役ジエン化合物から構成される場合において、共役ジエン化合物に由来する構造単位のミクロ構造は特に制限されないが、例えば重合体ブロックBがブタジエンから構成されている場合は、その1,2-結合単位の割合が5~90モル%であることが好ましく、20~70モル%であるのがより好ましい。また、重合体ブロックBがイソプレンから構成されているか、またはブタジエンとイソプレンの混合物から構成されている場合は、その1,2-結合単位および3,4-結合単位の合計が5~80モル%であることが好ましく、10~60モル%であるのがより好ましい。

#### 【0019】

また、重合体ブロックBが2種以上の共役ジエン化合物(例えばブタジエンとイソプレン)から構成されている場合は、それらの結合形態には特に制限はなく、ランダム、テーパー、完全交互、一部ブロック状、ブロックまたはそれらの2種以上の組み合わせからなることができる。

#### 【0020】

重合体ブロックBは、共役ジエン化合物からなる構造単位とともに、必要に応じて他の重合性単量体からなる構造単位を少量有していてもよい。その場合の他の重合性単量体の割合は、付加重合系ブロック共重合体(a)を構成する重合体ブロックBの合計質量に基づいて30質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。その場合の他の重合性単量体としては、例

例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、構造単位 (I) を構成する前記したアルキルスチレン (好適には p-メチルスチレン) などを挙げるができる。

#### 【0021】

付加重合系ブロック共重合体 (a) は、重合体ブロック A と重合体ブロック B とが結合している限りは、その結合形式は限定されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらの 2 つ以上が組合わさった結合形式のいずれでもよい。それらのうちでも、重合体ブロック A と重合体ブロック B の結合形式は直鎖状であることが好ましく、その例としては重合体ブロック A を A で、また重合体ブロック B を B で表したときに、A-B-A で示されるトリブロック共重合体、A-B-A-B で示されるテトラブロック共重合体、A-B-A-B-A で示されるペンタブロック共重合体などを挙げるができる。それらのうちでも、トリブロック共重合体 (A-B-A) が、付加重合系ブロック共重合体 (a) の製造の容易性、柔軟性などの点から好ましく用いられる。

#### 【0022】

付加重合系ブロック共重合体 (a) の重量平均分子量は、30000~200000 の範囲である必要があり、より好ましくは 50000~150000 の範囲である。ブロック共重合体 (a) の重量平均分子量が 30000 未満である場合には、重合体組成物から得られる成形体の耐傷つき性、耐摩耗性、力学強度が低下し、一方、200000 を超える場合には重合体組成物の成形加工性および重合体組成物から得られる成形体の耐傷つき性、耐摩耗性が劣る。

なお、ここでいう重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によって求めたポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

#### 【0023】

付加重合系ブロック共重合体 (a) は、本発明の趣旨を損なわない限り、分子鎖中および／または分子末端に、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基などの官能基を 1 種または 2 種以上有していてもよい。また、付加重合系ブロック共重合体 (a) として、前記した官能基を有する付加重合系ブロック共重合体 (a) と官能基を有さない付加重合系ブロック共重合体 (a) を

混合して使用してもよい。

#### 【0024】

付加重合系ブロック共重合体 (a) は、例えば、次のような公知のアニオン重合法によって製造することができる。すなわち、アルキルリチウム化合物などを開始剤として、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンなどの重合反応に不活性な有機溶媒中で、構造単位 (I) を構成するアルキルスチレン、または構造単位 (I) を構成するアルキルスチレンとビニル芳香族化合物の混合物、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン化合物を逐次重合させてブロック共重合体 (未水添の付加重合系ブロック共重合体 (a) に相当) を形成する。

#### 【0025】

また、得られた該ブロック共重合体は、必要に応じてさらに水素添加される。かかる水素添加反応は、例えば、上記で得られた該ブロック共重合体をシクロヘキサンなどの飽和炭化水素溶媒中で、ラネーニッケル; Pt、Pd、Ru、Rh、Ni 等の金属をカーボン、アルミナ、珪藻土等の担体に担持させた不均一触媒; ニッケル、コバルトなどの第 8 族の金属からなる有機金属化合物とトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物または有機リチウム化合物等の組み合わせからなるチーグラー系の触媒; チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属のビス (シクロペンタジエニル) 化合物とリチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、亜鉛またはマグネシウムなどの有機金属化合物の組み合わせからなるメタロセン系触媒などの水素添加触媒の存在下で、通常、反応温度として 20~100℃の範囲で、水素圧力 0.1~10 MPa の範囲の条件下で行うことができ、該ブロック共重合体の水素添加物 (水素添加された付加重合系ブロック共重合体 (a) に相当) を得ることができる。水素添加率は、本発明の重合体組成物に要求される物性に応じて適宜調整することができるが、耐熱性、耐候性および耐オゾン性を重視する場合、かかるブロック共重合体を構成する重合体ブロック B の共役ジエン化合物に由来する炭素-炭素二重結合の 70%以上が水素添加されていることが好ましく、85%以上であることがより好ましく、95%以上が水素添加されていることが更に好ましい。

## 【0026】

なお、重合体ブロック B の共役ジエン化合物に由来する炭素-炭素二重結合の水素添加率は、ヨウ素価滴定、赤外分光光度計、核磁気共鳴などの測定手段により水素添加反応前後における重合体ブロック B 中の炭素-炭素二重結合の量を測定し、その測定値から算出することができる。

## 【0027】

本発明の重合体組成物において使用するアクリル系樹脂 (b) は、メタクリル酸メチルの単独重合体、またはメタクリル酸メチルを主成分として他の共重合性を有する単量体を共重合させた共重合体である。他の共重合性を有する単量体としては、例えばアクリル酸またはその金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 s-ブチル、アクリル酸 t-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸またはその金属塩；メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸 s-ブチル、メタクリル酸 t-ブチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸シクロヘキシルなどのメタクリル酸エステル；酢酸ビニル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；無水マレイン酸、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系化合物などが挙げられる。これらをメタクリル酸メチルと共重合させる場合は、1 種類を単独で使用してもよいし、2 種以上の化合物を併用して共重合させてもよい。メタクリル酸メチルと他の共重合性を有する単量体を共重合させた共重合体においては、他の共重合性を有する単量体の比率はアクリル系樹脂の持つ性質を大きく変化させない比率であることが好ましく、30 質量%以下であるのが好ましく、25 質量%以下であるのがより好ましい。

## 【0028】

アクリル系樹脂 (b) は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合などの一般の重合手法によって製造が可能であり、その製造方法には特に制限はない。また、本発明では、アクリル系樹脂 (b) として公知のものを特に制限なく用いることもできる。例えば、三菱レイヨン (株) 製の「アクリペット (ACRYPET)」(商

品名)、旭化成(株)製の「デルペット(D E L P E T)」(商品名)、住友化学工業(株)製の「スミペックス(S U M I P E X)」(商品名)、(株)クラレ製の「パラペット(P A R A P E T)」(商品名)などを挙げるができる。

#### 【0029】

本発明の重合体組成物において必要に応じて使用する軟化剤(c)としては、例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系、流動パラフィンなどの炭化水素系油；落花生油、ロジンなどの植物油；リン酸エステル；低分子量ポリエチレングリコール；低分子量ポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合オリゴマー、液状ポリブテン、液状ポリイソプレンまたはその水素添加物、液状ポリブタジエンまたはその水素添加物などの炭化水素系合成油などの公知の軟化剤を用いることができる。これらは1種類を単独で、または2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、本発明においては、軟化剤(c)としてパラフィン系の炭化水素系油やエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合オリゴマーなどの炭化水素系合成油が好適に使用される。

#### 【0030】

本発明の重合体組成物では、付加重合系ブロック共重合体(a)、アクリル系樹脂(b)および軟化剤(c)は、重合体組成物を構成するブロック共重合体(a)、アクリル系樹脂(b)、軟化剤(c)各成分の含有量(質量)をそれぞれ $W_a$ 、 $W_b$ 、 $W_c$ とすると、下記式①および式②を満足する配合比(質量比)で含有することが必要である。

$$0.05 \leq W_b / W_a \leq 2 \quad \text{①}$$

$$W_c / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

#### 【0031】

$W_b / W_a$ の値、すなわち重合体組成物における付加重合系ブロック共重合体(a)に対するアクリル系樹脂(b)の含有量の比(質量比)が0.05未満であると、重合体組成物およびそれからなる成形体の耐摩耗性や耐傷つき性などが不十分になり、一方、2を超えると重合体組成物およびそれからなる成形体の柔軟性、ゴム弾性、力学強度などが不良になる。 $W_b / W_a$ の値のより好ましい範

囲は 0.1～1.6 である。

#### 【0032】

また、 $W_c / (W_a + W_b + W_c)$  の値、すなわち付加重合系ブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) の合計含有量に対する軟化剤 (c) の含有量の比 (質量比) が 0.5 を超えると、重合体組成物およびそれからなる成形体の耐傷つき性、耐摩耗性、力学強度などが不良となる。

#### 【0033】

本発明の重合体組成物では、付加重合系ブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) が前記した式①および式②を満足する量で含有することにより、相構造 (モルフォロジー) において、付加重合系ブロック共重合体 (a) が連続相 (マトリックス) を形成し、その中に、アクリル系樹脂 (b) が微分散した海島構造を有することが特徴である。かかる重合体組成物は、付加重合系ブロック共重合体 (a) がマトリックスを形成することによって、柔軟性と高度なゴム弾性が発揮される。また、付加重合系ブロック共重合体 (a) のマトリックス中に、優れた透明性と耐傷付き性、耐摩耗性とを併せ持つアクリル系樹脂 (b) が分散粒子相として存在することによって、付加重合系ブロック共重合体 (a) の柔軟性と高度なゴム弾性を保持しながら、成形加工性、透明性、そして耐傷付き性と耐摩耗性が付加重合系ブロック共重合体 (a) 単独の場合に比べて格段に向上する。

これらの中でも、アクリル系樹脂 (b) が平均分散粒子径  $0.5 \mu\text{m}$  以下で分散した重合体組成物が、上記した物性向上の観点から特に好ましい。

#### 【0034】

なお、本発明の重合体組成物においてアクリル系樹脂 (b) を平均分散粒子径  $0.5 \mu\text{m}$  以下で分散させる手法としては、アクリル系樹脂 (b) と付加重合系ブロック共重合体 (a) の配合比 ( $W_b / W_a$ )、また軟化剤 (c) の存在量によっても異なるが、例えば、混練時の混練温度と剪断速度において、アクリル系樹脂 (b) の熔融粘度と、付加重合系ブロック共重合体 (a) または付加重合系ブロック共重合体 (a) と軟化剤 (c) が混合した際の熔融粘度とができるだけ近い値となるように各成分を選択する方法が好ましい。

## 【0035】

本発明の重合体組成物において、付加重合系ブロック共重合体（a）がマトリックスを構成し、アクリル系樹脂（b）が分散粒子相を構成していることは、例えば、透過電子顕微鏡で観察して確認することができる。

すなわち、例えば射出成形により厚さ 2 mm の重合体組成物のシート状物を成形し、それを凍結条件下でマイクロームにより切断して、切片をルテニウム酸で染色した後、破断面を透過電子顕微鏡で観察することによって、付加重合系ブロック共重合体（a）がマトリックスを構成しアクリル系樹脂（b）が分散粒子相を構成していることを確認できる。また、アクリル系樹脂（b）の平均分散粒子径は、顕微鏡写真で観察することができる分散粒子の長径をものさしで計測し、その長さを顕微鏡写真撮影倍率で割った値の 100 個の平均値をとることにより求めることができる。

## 【0036】

本発明の重合体組成物は、本発明の主旨を損なわない範囲であれば、必要に応じて、上記の付加重合系ブロック共重合体（a）やアクリル系樹脂（b）とは異なる熱可塑性重合体や、ゴム補強剤または充填剤をさらに含有していてもよい。

## 【0037】

他の熱可塑性重合体としては、例えば、各種ポリエチレン、各種ポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体やエチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン、ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）、ポリ（p-メチルスチレン）、スチレン-アクリロニトリル共重合体などのスチレン系樹脂；付加重合系ブロック共重合体（a）とは異なる、スチレンからなるブロックをハードセグメントとするスチレン系ブロック共重合体；ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、熱可塑性ポリオレフィンエラストマー、架橋型の熱可塑性ポリオレフィンエラストマーなどを挙げることができる。これらは 1 種を単独で、また 2 種以上を併用してもよい。他の熱可塑性重合体を含有させる場合、その含有量は重合体組成物に対して 10 質量%以下であるのが好ましい。

## 【0038】

一方、ゴム補強剤または充填剤としては、例えばカーボンブラック、炭酸カル



シウム、タルク、シリカ、ケイ藻土などの無機充填剤；ゴム粉末、木粉などの有機充填剤などを挙げることができる。これらは1種を単独で、また2種以上を併用してもよい。ゴム補強剤または充填剤を含有させる場合、その含有量は重合体組成物に対して30質量%以下であるのが好ましい。

#### 【0039】

また、本発明の重合体組成物は、本発明の主旨を損なわない範囲であれば、必要に応じて、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、発泡剤、帯電防止剤、顔料、架橋剤などをさらに含有していてもよい。

#### 【0040】

本発明の重合体組成物は、従来の慣用の方法で得られる。例えば、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ブラベンダー、オープンロール、ニーダーなどの混練機を使用して、上記した付加重合系ブロック共重合体(a)、アクリル系樹脂(b)、必要に応じて軟化剤(c)、その他の任意添加成分を所定の割合で混練して本発明の重合体組成物を得る。その際の混練温度としては、一般に160～280℃の範囲が好ましく、190～260℃の範囲がより好ましい。

#### 【0041】

上記混練に際しては、例えば(1)重合体組成物を構成する全ての成分を、混練する前にヘンシェルミキサーやタンブラーのような混合機を用いて予めドライブレンドしておき、一括混練する方法；(2)軟化剤(c)を除く他の成分を予め混練した後、サイドフィーダーなどを用いて混練機内に所定量の軟化剤(c)を添加する方法；(3)アクリル系樹脂(b)を除く他の成分を予め混練した後、サイドフィーダーなどを用いて混練機内に所定量のアクリル系樹脂(b)を添加する方法などが挙げられ、いずれの方法を採用してもよい。

#### 【0042】

本発明の重合体組成物は、例えば、押出成形、射出成形、中空成形、圧縮成形、プレス成形、カレンダー成形などの従来公知の方法を用いて、シート、フィルム、チューブ、中空成形体、型成形体、その他の各種成形体に成形することができる。また、二色成形法により他の部材(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、オレフィン系エラストマー、ABS樹脂、ポリアミドなどの高分子材料、金

属、木材、布など）と複合化することができる。

#### 【0043】

本発明の重合体組成物から得られる成形体が特に耐摩耗性に優れることは、具体的には、厚さ2mmのシート状成形体として、JIS K 6264に準じて、H-22摩耗輪を用い、1kg荷重、1000回転の条件下で測定したときのテーパー摩耗量が100mm<sup>3</sup>以下、好ましくは50mm<sup>3</sup>以下であることから実証される（実施例参照）。かかる条件で測定したテーパー摩耗量が前記した値以下であることにより、本発明の重合体組成物は、使用時における耐久性、使用材料を低減できるという省資源の観点から好ましい材料である。

#### 【0044】

本発明の重合体組成物は、成形加工性、柔軟性、力学強度、ゴム弾性、透明性などの諸特性に加え、特に耐傷つき性、耐摩耗性に優れている。そして、それらの特性を活かして、例えばバンパー、サイドモール、ウェザーストリップ、マットガード、エンブレム、レザーシート、フロアーマット、アームレスト、エアバッグカバー、ステアリングホイール被覆、ベルトラインモール、フラッシュマウントなどの自動車用内外装材部品；冷蔵庫用ガスケット、洗濯機ホース、掃除機バンパー、携帯電話保護フィルム、防水ボディーなどの家電部品；コピー機紙送りローラー、巻き取りローラーなどの事務機部品；ソファやチェアシートなどの家具；スイッチカバー、キャスター、ストッパー、足ゴムなどの部品；履物；被覆鋼板、被覆合板などの建材；水中眼鏡、スノーケル、スキースtockグリップなどのスポーツ用品；シリンジガスケット、ローリングチューブなどの医療用品；コンベアーベルト、電動ベルト、ペレタイザーロールなどの工業資材；おしめ、ハップ剤、包帯袋などの伸縮部材；文房具、玩具、日用雑貨などの幅広い用途に有効に使用することができる。

#### 【0045】

##### 【実施例】

以下、実施例などにより本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例および比較例における、重合体組成物から得られる成形体の耐傷

つき性、耐摩耗性、透明性、ゴム弾性、柔軟性、力学強度、並びに重合体組成物の成形加工性の測定または評価は、以下の方法によって行った。

#### 【0046】

##### a) 耐傷つき性

実施例1および比較例1～4で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度230℃、プレス圧力10MPa、プレス時間3分）によって縦5cm×横11cm×厚さ0.2cmの試験片を作製し、該試験片上を、ASTM D2197に従って、200g荷重を加えたクロスカット試験用針状治具で1cm/秒の速度で引っ掻き、試験片に生じた傷の深さを表面粗さ計で測定し、傷の深さが浅いほど耐傷つき性が優れるとした。

#### 【0047】

##### b) 耐摩耗性

実施例1および比較例1～4で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度230℃、プレス圧力10MPa、プレス時間3分）によって縦11cm×横11cm×厚さ0.2cmの試験片を作製し、該試験片を用いて、JIS K 6264に準じて、H-22摩耗輪を用い、1kg荷重、1000回転の条件下でテーバー摩耗量を測定した。

#### 【0048】

##### c) 透明性

実施例1および比較例1～4で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度230℃、プレス圧力10MPa、プレス時間3分）によって縦11cm×横11cm×厚さ0.2cmの試験片を作製し、該試験片の可視光線の吸収スペクトルより全光線透過率を求めた。全光線透過率が高いほど透明性に優れる。

#### 【0049】

##### d) ゴム弾性

実施例1および比較例1～4で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度230℃、プレス圧力10MPa、プレス時間3分）によって厚さ2mmのシートを作製し、該シートからダンベル状1号形の試験片を打ち抜き、JIS K 6262に準じて100%伸長して24時間保持した後、解放して、引張り

永久伸び (%) を測定して、ゴム弾性の指標とした。引張り永久伸びが小さいほどゴム弾性が優れている。

#### 【0050】

##### e) 柔軟性 (硬度)

実施例 1 および比較例 1～4 で得られた重合体組成物より、プレス成形 (成形温度 230℃、プレス圧力 10 MPa、プレス時間 3 分) によって縦 11 cm×横 11 cm×厚さ 0.2 cm の試験片を作製し、該試験片を用いて、JIS K 6253 に準じて、タイプ A デュロメータで硬度を測定して、柔軟性の指標とした。

#### 【0051】

##### f) 力学強度

実施例 1 および比較例 1～4 で得られた重合体組成物より、プレス成形 (成形温度 230℃、プレス圧力 10 MPa、プレス時間 3 分) によって厚さ 2 mm のシートを作製し、該シートからダンベル状 5 号形試験片を打ち抜き、JIS K 6251 に準じて引張り試験を行い、破断強度および破断伸度を測定して、力学的強度の指標とした。

#### 【0052】

##### g) 成形加工性

実施例 1 および比較例 1～4 で得られたペレット状の重合体組成物を用いて、JIS K 7210 に準じて、230℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR) を測定した。MFR の値が高いほど成形加工性に優れるとした。

#### 【0053】

また、以下の実施例および比較例で使用した各成分の内容は以下のとおりである。

#### 【0054】

##### (a) 付加重合系ブロック共重合体

##### 重合例 1

攪拌装置付き耐圧容器中に、シクロヘキサン 50 kg、sec-ブチルリチウ

ム（11質量%、シクロヘキサン溶液）265mlを加え、この溶液にp-メチルスチレン2.25kgを30分かけて加えて50℃で120分間重合し、次いでテトラヒドロフラン（THF）を80g添加してから、ブタジエン10.5kgを60分かけて加え、50℃で30分間重合した後、さらにp-メチルスチレン2.25kgを30分かけて加え、50℃で30分間重合し、ポリp-メチルスチレン-ポリブタジエン-ポリp-メチルスチレントリブロック共重合体（以下、これをブロック共重合体1と称する）を含む反応混合液を得た。得られたブロック共重合体1の重量平均分子量は76400であり、<sup>1</sup>H-NMRによって測定したp-メチルスチレン含有量は30質量%であった。

かかるブロック共重合体1を含む反応混合液に、オクチル酸ニッケル（64質量%、シクロヘキサン溶液）130gにトリイソプロピルアルミニウム（20質量%、シクロヘキサン溶液）400gを加えて別途調製した水素添加触媒を添加し、80℃、1MPaの水素雰囲気下で水素添加反応を行うことで、ポリp-メチルスチレン-ポリブタジエン-ポリp-メチルスチレントリブロック共重合体の水素添加物（以下、これをブロック共重合体2と称する）を得た。得られたブロック共重合体2の重量平均分子量は77000であり、<sup>1</sup>H-NMRによって測定したp-メチルスチレン含有量および水添率はそれぞれ29質量%、97%であった。

### 【0055】

#### 重合例2

攪拌装置付き耐圧容器中に、シクロヘキサン50kg、sec-ブチルリチウム（11質量%、シクロヘキサン溶液）265mlを加え、この溶液にスチレン2.25kgを30分かけて加えて50℃で120分間重合し、次いでTHFを80g添加してから、ブタジエン10.5kgを60分かけて加え、50℃で30分間重合した後、さらにスチレン2.25kgを30分かけて加え、50℃で30分間重合し、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体（以下、これをブロック共重合体3と称する）を含む反応混合液を得た。得られたブロック共重合体3の重量平均分子量は76400であり、スチレン含有量は30質量%であった。

かかるブロック共重合体 3 を含む反応混合液に、オクチル酸ニッケル（64 質量%、シクロヘキサン溶液）130 g にトリイソプロピルアルミニウム（20 質量%、シクロヘキサン溶液）400 g を加えて別途調製した水素添加触媒を添加し、80℃、1MPa の水素雰囲気下で水素添加反応を行うことで、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物（以下、これをブロック共重合体 4 と称する）を得た。得られたブロック共重合体 4 の重量平均分子量は 77000 であり、<sup>1</sup>H-NMR によって測定したスチレン含有量および水添率はそれぞれ 29 質量%、97% であった。

#### 【0056】

##### （b）アクリル系樹脂

##### 重合例 3

還流冷却管を備えた容量 1000 ml の三口フラスコに純水 500 g を仕込み、十分に窒素置換した後、メタクリル酸メチル 425 g、アクリル酸メチル 55 g、ラウリルパーオキサイド 2.5 g およびラウリルメルカプタン 4 g の混合液を仕込み、80℃で4時間重合を行い、アクリル系樹脂（以下、これをアクリル系樹脂 1 と称する）を得た。得られたアクリル系樹脂 1 の 20℃、クロロホルム中での固有粘度は 0.301 dl/g であった。

#### 【0057】

##### （c）軟化剤

ダイアナプロセス PW-380（商品名、出光石油化学（株）製；パラフィン系プロセスオイル）

#### 【0058】

##### 《実施例 1、比較例 1～4》

（1）ブロック共重合体 2、ブロック共重合体 4、アクリル系樹脂 1 および軟化剤を、下記の表 1 に示す配合に従って、ヘンシェルミキサーを使用して予め一括して混合し、二軸押出し機（東芝機械（株）製 TEM-35B）に供給して 230℃で混練した後、ストランド状に押出し、切断して、ペレット状の重合体組成物を調製した。得られた重合体組成物の MFR を上記の方法で測定したところ、下記表 1 に示すとおりであった。

(2) 上記(1)で得られたペレット状の重合体組成物を、射出成形機(東芝機械(株)製IS-55EPN)を使用して、シリンダー温度250℃、金型温度80℃の条件下で所定の成形体を作製し、耐傷つき性、耐摩耗性、透明性、ゴム弾性、柔軟性、力学強度を測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

【0059】

【表1】

表 1

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(a) 付加重合系ブロック共重合体 ブロック共重合体2	47		30	70	27
ブロック共重合体4		47			
(b) アクリル系樹脂 アクリル系樹脂1	47	47	70		18
(c) 軟化剤 ダイナブリス PW-380	6	6		30	55
酸化防止剤(Irganox 1010)*	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
耐傷つき性(μm)	2.6	6.9	16	11	22
テパ-摩耗量(mm <sup>3</sup> )	14	150	230	320	>500
全光透過率(%)	82	80	79	81	82
引張り永久伸び(%)	6.4	12	破断	5.0	7.2
硬度(Type A)	74	75	97	37	10
破断強度(MPa)	15	15	4.8	14	4.5
破断伸度(%)	240	210	180	650	600
MFR(g/10分)	9.5	2.8	48	64	>100

\* Irganox1010(商品名): フナ・スペースリテイケミカルズ社製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤

【0060】

## ＜参考例1＞

ポリウレタン系熱可塑性エラストマー(「クラミロンU3190」(商品名、株式会社クラレ製))を単独で用いて、射出成形機(東芝機械(株)製IS-55EPN)を使用して、シリンダー温度200℃、金型温度50℃の条件下に所定の成形体を作製し、耐傷つき性および耐摩耗性を上記と同様な方法で測定または評価したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0061】

## ＜参考例2＞

ポリエステル系熱可塑性エラストマー（「ハイトレル4057」（商品名、東レ・デュポン株式会社製））を単独で用いて、射出成形機（東芝機械（株）製 IS-55EPN）を使用して、シリンダー温度210℃、金型温度50℃の条件下に所定の成形体を作製し、耐傷つき性および耐摩耗性を上記と同様な方法で測定または評価したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0062】

【表2】

表 2

	参考例1	参考例2
エラストマー種類	ポリウレタン系熱可塑性エラストマー <sup>1)</sup>	ポリエステル系熱可塑性エラストマー <sup>2)</sup>
耐傷つき性(μm)	1.0	5.8
テパ-摩耗量(mm <sup>3</sup> )	6	33

1)「クラミロンU3190」（商品名、株式会社クラレ製）

2)「ハイトレル4057」（商品名、東レ・デュポン株式会社製）

【0063】

表1の結果から、ブロック共重合体2とアクリル系樹脂1の配合比（質量比）が式①の範囲を満足し、軟化剤の配合比（質量比）が式②の範囲を満足している実施例1の重合体組成物およびそれからなる成形体は、成形加工性、耐傷つき性および耐摩耗性に優れ、しかも透明性、ゴム弾性、柔軟性および力学強度をバランス良く兼ね備えていることがわかる。

【0064】

これに対して、比較例1の重合体組成物は、ブロック共重合体4を構成する重合体ブロックAがポリスチレンのため、ブロック共重合体4とアクリル系樹脂1の配合比（質量比）が式①の範囲を満足し、かつ軟化剤の配合比（質量比）が式②の範囲を満足していても、耐傷つき性、耐摩耗性および力学強度が劣っている。

【0065】

比較例2の重合体組成物は、ブロック共重合体2に対するアクリル系樹脂1の配合比（質量比）が2.34であって、式①の範囲を満足していないため、ゴム



弾性や柔軟性が乏しく、しかも、耐傷つき性、耐摩耗性および力学強度が低い。

【0066】

比較例 3 の重合体組成物は、ブロック共重合体 2 に対するアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が 0 であるため、耐傷つき性および耐摩耗性が劣っている。

【0067】

比較例 4 の重合体組成物は、ブロック共重合体 2 に対するアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が 0.67 であって式①の範囲を満足しているが、軟化剤の配合比（質量比）が式②を満足していない（過剰である）ことにより、耐傷つき性、耐摩耗性および力学強度が劣っている。

【0068】

【発明の効果】

本発明によれば、良好な成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学強度、透明性を兼ね備えており、かつポリウレタン系熱可塑性エラストマーやポリエステル系熱可塑性エラストマーに匹敵する耐傷つき性と耐摩耗性を有する重合体組成物を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形加工性、耐傷つき性、耐摩耗性、柔軟性、力学強度、ゴム弾性、透明性の諸物性に優れ、前記特性をバランス良く備える重合体組成物を提供すること。

【解決手段】 炭素数 1～8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位 (I) を少なくとも 1 質量%以上有する芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック A を 1 個以上と、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロック B を 1 個以上有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも 1 種の重量平均分子量が 30000～200000 の付加重合系ブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) を、下記式①および②を満足する配合比 (質量比) で含有する重合体組成物。

$$0.05 \leq Wb / Wa \leq 2 \quad \text{①}$$

$$Wc / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

[式中、Wa、Wb および Wc は重合体組成物を構成するブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) の各成分の含有量 (質量) を示す。]

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 0 9 7 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 8 5 ]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[ 変 更 理 由 ]

新 規 登 録

住 所

岡 山 県 倉 敷 市 酒 津 1 6 2 1 番 地

氏 名

株 式 会 社 ク ラ レ